Synteza β-orcyny.

Napisał

St. Kostanecki,

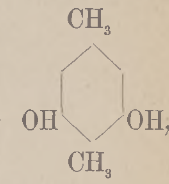
Asystent przy król. Akademii technicznej w Berlinie.

Głównym celem mojej pracy, której wyniki w rozprawie niniejszej przedłożyć zamierzam, było dokładne wyjaśnienie działania węglanów kwaśnych potasowców na takie fenole, które przynajmniej dwie grupy hydroksylowe w położeniu meta posiadają. Wykazałem bowiem przed kilku miesiącami [1], że, ze znanych oksybenzolów, posiadające tylko wymienioną budowę, okazują własność pochłaniania bezwodnika węglowego i przechodzenia, przy prostem ogrzewaniu z wodnym roztworem węglanu wodowo-sodowego lub potasowego, w aromatyczne oksykwasy. Zbadanie tej reakcyi, a mianowicie oznaczenie miejsca, w które grupa karboksylowa w rdzeń benzolu wstępuje, byłoby i z tego względu interesującem, że wyjaśniłoby budowę kwasu orselinowego, którą dotąd przypuszczalnie tylko oznaczyć zdołałem. Chociaż praca ma według zakreślonego planu nie jest jeszcze zupełnie wykończoną, to jednakże materyjał zebrany okazał się tak ważnym,

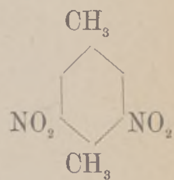
[1]) Ber. d. d. ch. G. **18**,3202

że już dziś, ponieważ skończoną w sobie całość przedstawia, ogłosić uważam za stosowne.

Z różnych względów teoretycznych usiłowałem, przy przeprowadzaniu wyżej wyrażonych myśli, otrzymać dwumetylorezorcynę, odpowiadającą symetrycznemu wzorowi



i ten związek poddać działaniu węglanu alkalijów kwaśnych. Dla tego przeprowadziłem w dwumetylorezorcynę ten dwunitroparaksylol, który według praw LELLMANNA[1]) i NÖLTINGA z GEISSERTEM[2]) ma odpowiednią symetryczną budowę



Przy oznaczaniu własności tej dwumetylorezorcyny, którą odtąd paraksylorcyną nazywać będę, okazało się nadspodziewanie, że główne jej własności zgadzały się z własnościami β-orcyny, opisanej przez STENHOUSE'A i GROVESA[3]). Wynik ten tembardziej mnie zadziwił, że wymienieni badacze właśnie podany wzór jako nieprawdopodobny dla ich związku poczytywali. Ponieważ atoli β-orcyna nie została dotychczas syntetycznie otrzymaną i także jej budowa nie jest znaną, przeto uważałem za konieczne, dokładnie tożsamość paraksylorcyny z β-orcyną wykazać i przez to dwa te problemata rozwiązać.

---

1) Ann. Ch. Ph. **228**,250.
2) Ber. d. d. ch. G., **19**,144.
3) Ann. Ch. Ph. **68**,185 i **203**,294.

Przedewszystkiem chodziło mi o to, aby wydatek paraksylorcyny zwiększyć i metody wypracować, któremiby się w najprędszy sposób do niej dochodziło. Według niżej podanego przepisu można w stosunkowo niedługim czasie kilka lub kilkanaście gramów paraksylorcyny wydostać.

Droga, którą obrałem, polegała na tem, że obydwie grupy nitrowe metadwunitroparaksylolu zamieniałem po kolei na amidowe i hydroksylowe. Była ona zatem zupełnie taka sama, jaka doprowadziła Knechta [1]) do krezorcyny i mezorcyny, a Pfaffa [2]) do metaksylorcyny. Zachodziła jednakże tu ta trudność, że otrzymanie czystego metadwunitroparaksylolu ze znacznym mozołem jest połączone. Niedawno bowiem Lellmann wykazał, że przy nitrowaniu paraksylolu kwasem azotowym dymiącym tworzy się nietylko orto- i meta-, lecz także i paradwunitroparaksylol. Przy nitrowaniu mieszaniną kwasu azotowego i siarkowego według przepisu Nöltinga i Geisserta otrzymują się także, jak niżej udowodnię, wszystkie trzy izomeryczne połączenia. Ponieważ zaś oddzielenie tych związków ze znaczną stratą czasu i materyjału jest połączone, dla tego postanowiłem wypróbować, czyby trudność ta nie dała się w ten sposób ominąć, aby połączenie meta nie jako metadwunitroparaksylol, lecz jako metanitroparaksylidyna wydzielone zostało. Już bowiem Fittig, Ahrens i Mattheides [3]), pierwsi, którzy dwa dwunitroparaksylole (orto i meta) opisali, wspominają, że połączenie orto nie daje z siarczkiem amonowym krystalizującej się nitroksylidyny, podczas gdy z metadwunitroksylolu z łatwością otrzymują się piękne igły metanitroparaksylidyny. Dla tego przekrystalizowywałem z alkoholu surowy produkt nitrowania, aby główną ilość ortodwunitroparaksylolu, który najłatwiej się w alkoholu

---

[1]) Ann. Ch Ph. 215,83.
[2]) Ber. d. d. Ch. G. 16,1138.
[3]) Ann. Ch. Ph. 147,22.

rozpuszcza, tym sposobem odłączyć, a następnie redukowałem osadzone kryształy siarczkiem amonowym w alkoholowym roztworze. Podług opisu FITTIGA, AHRENSA i MATTHEIDESA, spodziewałem się przytem dostać czystą metanitroparaksylidynę, topniejącą przy 93°; otrzymałem jednakże mieszaninę dwóch nitroaminów, które w różnym stopniu rozpuszczały się w alkoholu.

Paranitroparaksylidyna $C_6H_2 \begin{cases} CH_3 & (1) \\ CH_3 & (4) \\ NH_2 & (3) \\ NO_2 & (6) \end{cases}$

Część trudniej rozpuszczalna krystalizowała się z alkoholu w długie tabliczki, topniejące przy 142°, które, poddane rozbiorowi, dały następujące wyniki, stosujące się do wzoru nitroksylidyny:

0,2733 g. dało 40 cm. sz. azotu przy ciśnieniu barometrycznem wynoszącem 762 mm. i ciepłocie pokojowej 21° C, co odpowiada:

Znaleziono	Obliczono dla $C_8H_{10}O_2N_2$
N 16,86	16,86 %

Według tych danych powyższy związek mógł być li tylko paranitroksylidyną, którą NÖLTING, WITT i FOREL [1]) przez nitrowanie paraksylidyny wydostali. Następujące szczegóły dowodzą tego zupełnie ściśle.

Otrzymana nitroksylidyna dała przy redukcyi cynkiem i kwasem solnym zgęszczonym dwuamin, okazujący własności charakterystyczne dla paradwuaminów. Punkt topienia był, stosownie do podania wymienionych badaczy, przy 146—147°.

Działaniem kwasu azotowego otrzymałem nitroksylenol o własnościach paranitroparaksylenolu, opisanego przez OLI-

---

[1]) Ber. d. d. ch. G. 18,2665.

VERI'EGO [1]) a następnie przez GOLDSCHMIDA i SCHMIDTA [2]). Topniał przy 121—122° i przy rozbiorze dał oczekiwaną ilość azotu:

0·1893 g. dało 13,5 cm. sz. azotu przy ciśnieniu barometrycznem wynoszącem 761 mm. i ciepłocie 20° C., co odpowiada:

znaleziono	obliczono dla $C_8 H_9 O_3 N$
N 8,27	8,39%

Znajdowanie paranitroparaksylidyny przy redukcyi surowego dwunitroparaksylolu da się bardzo dobrze pogodzić ze spostrzeżeniem LELLMANNA, który z produktu powstałego przy nitrowaniu paraksylolu, oddzielić zdołał paradwunitroparaksylol od jego izomerycznych.

Korzystniej, aniżeli przez wykrystalizowywanie z alkoholu, da się wydzielenie paranitroksylidyny na tem oprzeć, że paradwunitroparaksylol przez alkoholowy rozczyn siarczku amonowego prędzej się redukuje aniżeli metadwunitroparaksylol. Rozpuściwszy zatem surowy dwunitroparaksylol w alkoholu i dodawszy amonijaku, przepuszczałem siarkowodor około godziny, następnie odparowałem alkohol do suchości i wyciągnąłem paranitroparaksylidynę rozcieńczonym kwasem solnym. Po strąceniu amonijakiem i przekrystalizowaniu z alkoholu, otrzymuje się paranitroparaksylidyna w stanie zupełnie czystym, a tabliczki, w których krystalizuje się, tak dobrze dają się pod mikroskopem od igieł metanitroparaksylidyny odróżnić, że obecność paradwunitroparaksylolu w surowym dwunitroparaksylolu można w ten sposób i w małych ilościach z łatwością rozeznać.

Metanitroparaksylidyna $C_6 H_2 \begin{cases} CH_3 \ (1) \\ CH_3 \ (4) \\ NH_2 \ (3) \\ NO_2 \ (5) \end{cases}$

Część nierozpuszczalną w kwasie solnym wygotowywałem alkoholem. Po ostygnięciu przesączu, wykrystalizowały się

[1]) Gaz, chim. ital. **1882**,161.

[2]) Ber. d. d. ch. G. **18**,568.

długie igły zupełnie czystego metadwunitroparaksylolu, który teraz po dwugodzinnem przeprowadzaniu prędkiego strumienia siarkowodoru dał nitroksylidynę, topniejącą przy 93° i identyczną z nitroksylidyną opisaną przez Fittiga, Ahrensa i Mattheidesa.

Rozbiór jej dał następujące wyniki:

0·2020 gr. dało 0,4288 gr. CO_2 i 0.1116 gr. H_2O, czemu odpowiada:

Znalezione	Obliczone dla $C_8 H_{10} O_2 N_2$
C 57,88	57,83 %
H 6,13	6,02 „

Acetylo-metanitroparaksylidyna $C_6 H_2 (CH_3)_2 (NO_2) NH(C_2 H_3 O)$. Połączenie to tworzy się działaniem bezwodnika octowego na powyższą nitroksylidynę. Krystalizuje się z wody w bezbarwnych igłach, topniejących przy 180°.

0,1952 gr. dało 22,5 cm. sz. azotu przy ciśnieniu barometrycznem wynoszącem 759 mm. i ciepłocie pokojowej 18,5° C., co odpowiada:

Znalezione	Obliczone dla $C_{10} H_{12} O_3 N_2$
H 13,43	13,46 %

Metanitroparaksylenol $C_6 H_2 \begin{cases} CH_3 \ (1) \\ CH_3 \ (4) \\ OH \ (3) \\ NO_2 \ (5) \end{cases}$

Chcąc metanitroparaksylidynę przeprowadzić w należący do niej nitroksylenol, rozpuszczałem 1 gr. nitroksylidyny w 10 gramach kwasu siarkowego rozcieńczonego 10 gramami wody; następnie, oziębiając lodem, dodawałem teoretyczną ilość azotynu sodowego i po niejakim czasie ogrzewałem stopniowo, a w końcu gotowałem dopóty, aż wolny azot wcale się nie wywiązywał. Po ostygnięciu, odcedzałem główną ilość wydzielonego metanitroparaksylenolu, a resztę wytrząsałem z przesączu eterem. Wykrystalizowany z ligroiny

przedstawiał blade żółte blaszki, topniejące przy 91° i dał przy rozbiorze następujące wyniki:

0,2037 gr. dało 0,4281 gr. CO_2 i 0,1002 H_2O,

0,1796 gr. „ 13 cm. sz. azotu przy ciśnieniu barometrycznem wynoszącem 761 mm. i ciepłocie 17° C.;

Znaleziono		Obliczono dla $C_8 H_9 O_3 N$
C	57,32	57,48 %
H	5,46	5,39 „
N	8,44	8,39 „

Otrzymany nitroksylenol mógł według swych własności być identycznym z γ-nitroparaksylenolem wymienionym przez Oliveriego, który wszystkie trzy teoretycznie możliwe nitroksylenole opisał. Usiłowałem zatem wydostać go w sposób podany przez Oliveriego, dodając teoretyczną ilość kwasu azotowego do roztworu wodnego sulfokwasu paraksylenolu. Chociaż dokładnie przepisu Oliveriego się trzymałem, nie udało mi się jednak nitroksylenolu w ten pożądany dla mnie, bo łatwiejszy i prędszy sposób wydostać.

Jako główny produkt otrzymywałem zawsze dwunitroparaksylenol, obok małych ilości ksylochinonu.

D w u n i t r o p a r a k s y l e n o l $C_6 H (CH_3)_2 (OH) NO_2)_2$ krystalizuje się z wody w duże blado-żółte blaszki, topniejące przy 121°. Rozbiór dał następujący rezultat:

0,2649 gr. dało 0, 4475 gr. CO_2 i 0,0976 gr. $H_2 O$.

0,2146 gr. dało 25 cm. sz. azotu przy ciśnieniu barometrycznem wynoszącem 749 mm. i ciepłocie pokojowej 20° C.

Znalezione		Obliczone dla $C_8 H_8 O_5 N_2$
C	46,07	45,28 %
H	4,09	3,77 „
N	13,40	13,20 „

Paraksylorcyna $C_6 H_2 \begin{cases} CH_3 \ (1) \\ CH_3 \ (4) \\ OH \ (3) \\ OH \ (5) \end{cases}$

W celu przejścia do paraksylorcyny, redukowałem nasamprzód metanitroparaksylenol cyną i zgęszczonym kwasem solnym. Po strąceniu cyny za pomocą siarkowodoru, odparowywałem przesącz do suchości i otrzymaną w ten sposób sól solną amidoparaksylenolu (1 g.) rozpuszczałem w 100 gramach rozcieńczonego kwasu siarkowego (1: 10). Do tego rozczynu dodawałem powoli teoretyczną ilość azotynu sodowego. Przy tej czynności koniecznem jest oziębienie mieszaniną lodu i soli kuchennej, ponieważ nawet w zimnie azot z powstałego diazo-połączenia się wydziela. Po bardzo powolnem ogrzewaniu, a w końcu krótkiem zagotowaniu, przecedzałem od wydzielonej materyi żywicznej i ostudzony płyn wytrząsałem eterem. Zgęszczony rozczyn eterowy przepłukałem rozczynem wodnym sody, w skutek czego warstwa eterowa znacznie jaśniejszą się stała, a następnie oddestylowywałem eter zupełnie. Paraksylorcyna pozostawała przytem jako masa krystaliczna, którą wystarczało przedestylować lub przekrystalizować z benzolu, aby ją zupełnie czystą otrzymać. Wrzała bez rozkładu stale w temperaturze 277—280° C. Rozbiór jej dał następujące wyniki:

I. 0,2212 gr. dało 0,5647 gr. CO_2 i 0,1442 gr. H_2O.
II. 0,2016 „ „ 0,5115 „ „ „ 0,1359 „ „ „

czemu odpowiada:

	Znalezione I	Znalezione II	Obliczone dla $C_8 H_{10} O_2$
C	69,66	19,19	69,57 %
H	7,33	7,49	7,24 „

Wszystkie jej własności z wyjątkiem jednej, o której zaraz pomówię, zgadzały się zupełnie z własnościami podanemi dla β-orcyny. Tak jak β orcyna, topniała przy 163° C.,

zmieniała się bardzo prędko na powietrzu w obecności amonijaku i zachowywała się pod względem rozpuszczalności zupełnie jak opisuje STENHOUSE i GROVES. Z wody krystalizowała się w dużych słupkach, które p. Dr. A. FOCK, docent Uniwersytetu berlińskiego, był łaskaw krystalograficznie oznaczyć i otrzymane liczby z liczbami znalezionemi przez MILLERA [1]) przy mierzeniu β-orcyny porównać. Według tego, co mi p. FOCK donosi, powyższe związki okazały się identyczne. Tem więcej zadziwiało mnie, że jedna reakcyja nie zgadzała się z opisem STENHOUSE'A i GROVESA. Podają oni bowiem, że przy ogrzewaniu alkalicznego rozczynu β-orcyny z chloroformem nie otrzymali, tak jak SCHWARZ [2]) przy zwyczajnej orcynie, zielonej fluorescencyi. Paraksylorcyna atoli dawała mi przytem czerwony płyn, okazujący silną nawet zieloną fluorescencyję. Chcąc zatem dowiedzieć się, czy paraksylorcyna istotnie jest identyczną z β-orcyną, uważałem za konieczne, porównać ze sobą niektóre pochodne tych związków.

Czterobromek paraksylorcyny $C_8 H_6 Br_4 O_2$. Połączenie to otrzymałem, postępując zupełnie według przepisu STENHOUSE'A i GROVESA, a zatem dodając brom rozpuszczony w siarczku węgla do takiegoż rozczynu β-orcyny. Otrzymany produkt wykrystalizował się z ligroiny w pięknych dużych tablicach topniejących, zupełnie tak jak wymienieni autorowie podają, przy 101°. Oznaczenie ilości bromu w tym związku dało następujący wypadek:

0,3207 gr. dało 0,5290 gr. AgBr., co odpowiada:

	Znalezione	Obliczone dla $C_8 H_6 Br_4 O_2$
Br	70,18	70,48 %

---

[1]) Ann. Ch. Ph. 68,185.
[2]) Ber. d. d. ch. G. 13,543.

Z powyższej syntezy β-orcyny symetryczna jej budowa nie ulega żadnej wątpliwości. Jak jednak wyżej wspomniałem, uważali STENHOUSE i GROVES tę właśnie z możliwych odmian za mało prawdopodobną. Otrzymali oni bowiem przy badaniu pochodnych β-orcyny jedno-nitrozo-β-orcynę. Z tego wywnioskowali, że miejsce para jednej grupy hydroksylowej musi być podstawione przez grupę metylową, inaczej powinna była β-orcyna dać dwu-nitrozo-połączenie, podobnie jak orcyna i rezorcyna. Ponieważ zatem połączenie nitrozo-paraksylorcyny stanowiłoby bardzo ważny dowód tożsamości z β-orcyną, przeto uważałem za stosowne i ten związek porównać.

Nitrozoparaksylorcyna $C_6H(CH_3)_2(OH)_2NO$. Charakterystyczny ten związek otrzymuje się z łatwością, pracując dokładnie podług przepisu STENHOUSE'A i GROVESA. Do rozbioru przekrystalizowałem go z benzolu. Otrzymana ilość azotu przekonała mnie, że i paraksylorcyna daje jedno-nitrozo-połączenie.

0,2121 gr. dało 16 cm. sz. azotu przy barometrycznem ciśnieniu, wynoszącem 759 mm. i ciepłocie 25° C., czemu odpowiada:

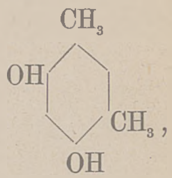
Znalezione	Obliczone dla $C_8H_9O_3N$
N 8,53	8,39 %

Z podanego wzoru dla β-orcyny da się przez wprowadzenie grupy karboksylowej teoretycznie jeden tylko kwas wyprowadzić. Kwas ten dla tego byłby bardzo ważny, że mógłby być identyczny z kwasem ewerninowym, dotychczas syntetycznie jeszcze nieotrzymanym. Mając więc syntezę kwasu ewerninowego na oku, poddałem paraksylorcynę działaniu węglanu potasowego kwaśnego. Okazało się jednak, że odczynnik ten nie działa w ten sam sposób na paraksy-

lorcynę jak na rezorcynę, orcynę [1] i krezorcynę [2]. Ogrzewając krótki czas 1 część paraksylorcyny z 4 częściami węglanu potasowego kwaśnego i z 5 częściami wody w otwartem naczyniu, otrzymałem wprawdzie trochę jakiegoś kwasu, dającego z chlorkiem żelazowym fioletowe zabarwienie, ale ilość jego była bardzo mała i nie dała się zwiększyć przez ogrzewanie pod zwiększonem ciśnieniem w rurze na 130°.

Kwas metaksylorcynowy $C_6H\begin{cases} CH_3 & (1) \\ CH_3 & (3) \\ OH & (4) \\ OH & (6) \\ COOH & (5) \end{cases}$

Inaczej zachowuje się metaksylorcyna, otrzymana przez Pfaffa [3]), której zachowanie się względem węglanu potasowego kwaśnego także zbadałem.

Ksylorcynie tej odpowiada wzór 

ponieważ metanitrometaksylidyna, od której Pfaff wyszedł, ma odpowiednią budowę. Chcąc dokładniej scharakteryzować metaksylorcynę, oznaczyłem przy tej sposobności punkt wrzenia, który znalazłem przy 276—279° C. Kryształy jej otrzymane z chloroformu p. Dr. Fock był także łaskaw zmierzyć i donosi mi co następuje: „System monosymetryczny

$$a:b:c = 1{,}7237:1:?$$
$$\beta = 38^\circ 21'$$

---

[1]) Bistrzycki i Kostanecki Ber. d. d. ch. G. **18**,1983.
[2]) Kostanecki Ber. d. d. ch. G. **18**,3202.
[3]) Ber. d. d. ch. G. **16**,1138.

bezbarwne, cienkie blaszki, których podstawa OP (001) i dwie ściany tylko zmierzonemi być mogły.

Kryształy otrzymane przez sublimacyję są zupełnie takie same, tylko cieńsze i łatwiej łamiące się.

$$110:111 = 94^{0}14'$$
$$110:001 = 57^{0}54'$$

Łupie się równolegle do podstawy".

Przy ogrzewaniu z węglanem sodowym kwaśnym, w otwartem naczyniu pozostaje niezmienioną. Ogrzewając atoli 1 część metaksylorcyny z 4 częściami węglanu sodowego kwaśnego i z 5 częściami wody w zalutowanej rurze na 130° przez kilka godzin, otrzymuje się bardzo dobry wydatek kwasu metaksylorcynowego. Kwas ten z łatwością rozpuszcza się w alkoholu, trudno we wodzie. Z rozcieńczonego alkoholu krystalizuje się w dużych słupach bez wody krystalicznej.

0,1846 gr. dało 0,4003 gr. CO_2 i 0,0925 gr. H_2O.

	Znalezione	Obliczone dla $C_9H_{10}O_4$
C	59,13	59,34 %
H	5,57	5,49 „

Przy dodaniu rozcieńczonego rozczynu chlorku żelazowego daje ciemnoniebieskie zabarwienie. Topnieje przy 196° C. rozkładając się przytem na metaksylorcynę i bezwodnik węglowy.

Berlin. Laboratoryjum Akademii Technicznej. Dział dla chemii organicznej.

Osobne odbicie z XVII. Tomu Rozpr. i Spraw. Wydz. matem.-przyr. Akad. Umiejętn.

Kraków, 1887. — Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego pod zarz. A. M. Kosterkiewicza.